

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-90985

(P2002-90985A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 5
	5 0 5		5 0 5 2 H 0 9 6
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 1 1 4
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/028		7/028	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-278626 (P2000-278626)

(22) 出願日 平成12年9月13日 (2000.9.13)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 裕紀

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青島 桂太郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 平版印刷版原版

## (57) 【要約】

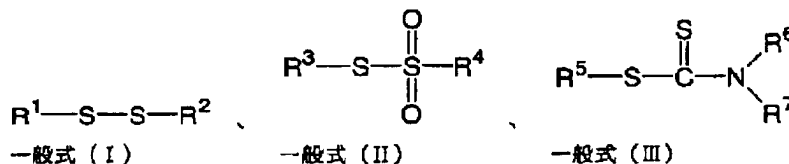
【課題】 赤外線レーザを用いてコンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、高感度で、画像部の硬化性が良好で、耐溶剤性、耐刷性に優れたネガ型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、(A) 赤外線吸収剤、

(B) 熱ラジカル発生剤、(C) ラジカル重合性化合 \*

\* 物、(D) バインダーポリマー、及び、(E) 下記一般式 (I) 乃至一般式 (III) で表される化合物の少なくとも1種と、を含む感光層を設けてなることを特徴とする。式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ はそれぞれ独立に炭化水素基を表し、 $R^6$ と $R^7$ とは互いに結合して環を形成していてもよい。

【化1】

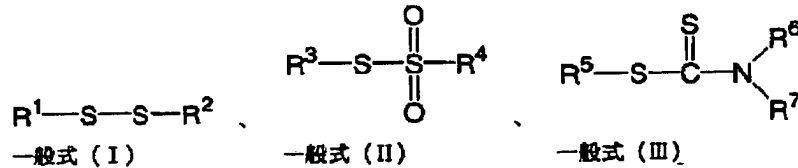


## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、(A) 赤外線吸収剤、  
(B) 熱ラジカル発生剤と、(C) ラジカル重合性化合物、  
(D) バインダーポリマー、及び、(E) 下記一般\*

\*式 (I) 乃至一般式 (III) で表される化合物の少なくとも 1 種を含む感光層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

## 【化 1】



式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ はそれぞれ独立に炭化水素基を表し、 $\text{R}^6$ と $\text{R}^7$ とは互いに結合して環を形成していてもよい。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザを走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能なネガ型平版印刷版原版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとしては、①電子写真法によるもの、②青色又は緑色を発光するレーザを用い露光する光重合系によるもの、③銀塩を感光性樹脂上に積層したもの、④銀塩拡散転写法によるもの等が提案されている。

【0003】しかしながら、①の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等画像形成のプロセスが煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。また、②の光重合系によるものでは、青色や緑色の光に対して高感度な版材を使用するため、明室での取扱いが難しくなる。③、④の方法では銀塩を使用するため現像等の処理が煩雑になる、処理廃液中に銀が含まれる等の欠点がある。

【0004】一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長 760nm から 1200nm の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザは非常に有用である。しかし、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が 760nm 以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザでは画像記録できない。このため、赤外線レーザで記録可能な材料が望まれている。

【0005】このような赤外線レーザにて記録可能な画像記録材料として、US 4,708,925号に記載されている、オニウム塩、フェノール樹脂及び分光増感剤より成る記録材料がある。この画像記録材料は、オニウ

ム塩とフェノール樹脂により発現する現像液に対する溶解抑制効果を利用したポジ型の画像記録材料であり、本発明のようなネガ型ではない。一方、ネガ型の画像記録材料としては、赤外線吸収剤、酸発生剤、レゾール樹脂及びノボラック樹脂より成る記録材料が US 5,340,699号に記載されている。しかしながら、このようなネガ型の画像記録材料は、画像形成のためにはレーザ露光後に加熱処理が必要であり、このため、露光後の加熱処理を必要としないネガ型の画像記録材料が所望されていた。例えば、特公平 7-103171号には、特定の構造を有するシアニン色素、ヨードニウム塩及びエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物より成る、画像露光後の加熱処理を必要としない記録材料が記載されているが、この画像記録材料は、形成された画像部の強度が低く、例えば平版印刷版として用いた場合、印刷時に得られる印刷物の枚数が少ないという問題があった。

## 【0006】

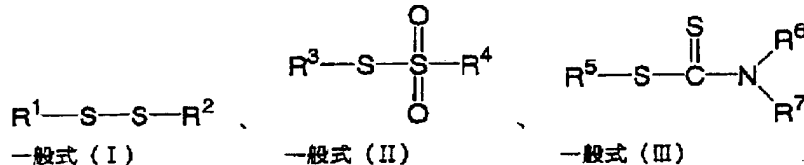
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接記録可能であり、高感度で、画像部の硬化性が良好で、耐溶剤性、耐熱性に優れたネガ型平版印刷版原版を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、感光層の硬化機構に着目し、鋭意検討の結果、感光層中に連鎖移動基を有する化合物を用いることにより上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、(A) 赤外線吸収剤、(B) オニウム塩等の熱ラジカル発生剤、(C) ラジカル重合性化合物、(D) バインダーポリマーを含む感光層を有するネガ型平版印刷版原版において、該感光層中に (E) 下記一般式 (I) 乃至一般式 (III) で表される化合物のうち少なくとも 1 種を含むことを特徴とする。

## 【0008】

## 【化 2】



【0009】式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ はそれぞれ独立に炭化水素基を表し、 $\text{R}^6$ と $\text{R}^7$ とは互いに結合して環を形成していてもよい。

【0010】本発明の作用は明確ではないが、(A)赤外線吸収剤が照射された赤外線を吸収して発熱し、

(B)熱ラジカル発生剤が分解してラジカルを発生し、このラジカルは(C)ラジカル重合性化合物の反応を起させ、硬化反応を引き起こすとともに、(E)一般式(I)乃至一般式(III)で表される化合物にも作用して、該化合物中の $\text{S}-\text{S}$ 結合、或いは $\text{S}-\text{C}(=\text{S})$ 結合を切断し、新たな反応性末端を生成することになる。

(C)ラジカル重合性化合物の重合反応は連鎖的に進行するが、経時的な反応性の低下は避けたいが、前記 $\text{S}-\text{S}$ 結合、或いは $\text{S}-\text{C}(=\text{S})$ 結合を有する(E)化合物が新たな反応性末端を生成することで、それが開始剤の如く作用して、生成した部位における(C)ラジカル重合性化合物の重合反応を開始させる機能を有する連鎖移動性の化合物として機能することになり、通常の連鎖

\*鎖的なラジカル重合反応に比較して、低エネルギーで強固な被膜が形成され、高感度化と、耐溶剤性、耐刷性に優れた記録層の形成が達成されるものと推測できる。

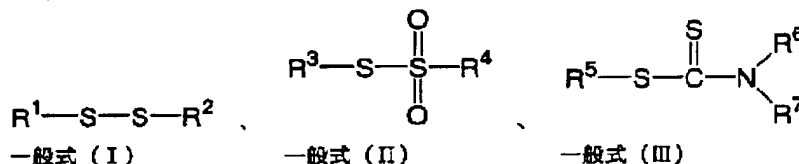
【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

〔(E)一般式(I)乃至一般式(III)で表される化合物〕本発明においては、感光層中に連鎖移動性化合物としての機能を有する、一般式(I)乃至一般式(II)で表される化合物のうち少なくとも1種を含有することが特徴であり、本発明特有の成分である一般式(I)乃至一般式(III)で表される化合物(以下、連鎖移動性化合物と称する)について説明する。本発明において好適に用いられる下記一般式(I)乃至一般式(III)で表される化合物としては、分子内に $\text{S}-\text{S}$ 結合、或いは $\text{S}-\text{C}(=\text{S})$ 結合を有することを特徴とする。

【0012】

【化3】



【0013】式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表すが、その炭素原子数としては、1~20程度であることが好適である。また、炭化水素基は直鎖状でも、分岐鎖を有するものであっても、環状であってもよく、また、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ の如く隣接する炭化水素基同士が結合して環を形成したものであってもよい。

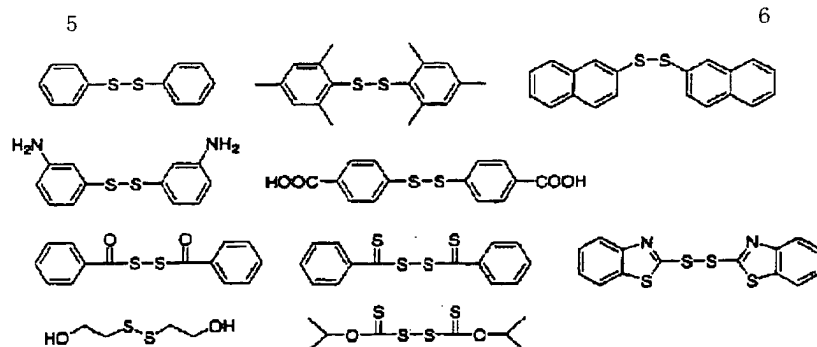
【0014】炭化水素基としては、好ましくは、炭素数1~18のアルキル基、炭素数6~14のアリール基や複素環残基、ヘテロ芳香族基等が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。この炭化水素基が置換基を

有する場合、好ましい置換基としては、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のカルバモイル基等が挙げられる。

【0015】以下に、本発明に好適に使用しうる一般式(I)乃至一般式(III)で表される化合物化合物を例示するが、本発明はこれに制限されるものではない。一般式(I)で示される化合物としては、以下に示すものが挙げられる。

【0016】

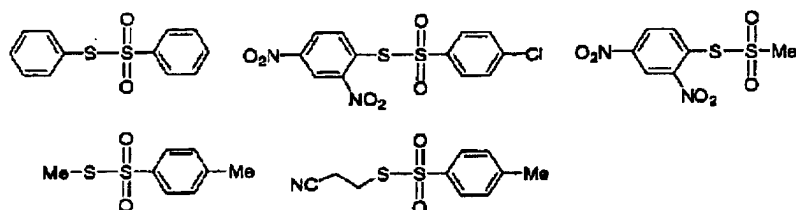
【化4】



【0017】また、一般式 (II) で示される化合物とし  
ては、以下に示すものが挙げられる。

\* 【0018】

\* 【化5】

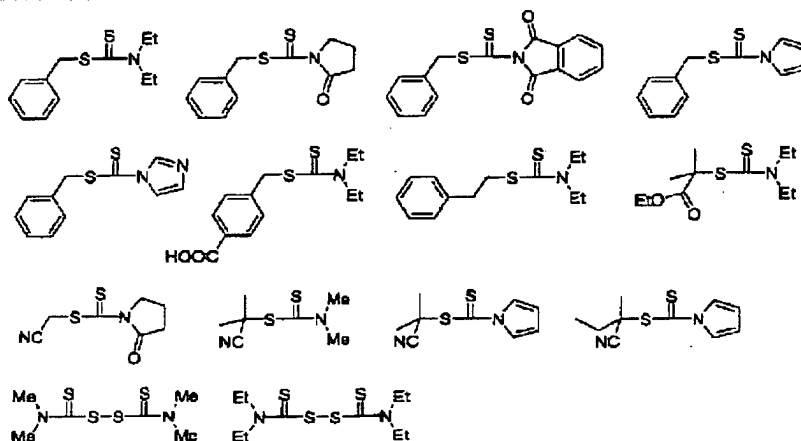


【0019】一般式 (III) で示される化合物として  
は、以下に示すものが挙げられる。下記に例示されるよ  
うに、一般式 (III) の化合物が R<sup>5</sup> の部位で結合した 2  
量体の構造を有する化合物も、本発明の効果を発現し得※

※るものであれば、同様に使用することができる。

20 【0020】

【化6】



【0021】これらの連鎖移動性化合物は、1 種のみを  
用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。これらの  
連鎖移動性化合物は、感光層の全固形分に対し 0.05  
～40 重量%、好ましくは 0.5～25 重量%、特に好  
ましくは 1～15 重量%の割合で添加することができ  
る。添加量が 0.05 重量%未満であると添加効果が減  
少し、また 40 重量%を超えると画像部の硬化性が低下  
するためいずれも好ましくない。連鎖移動性化合物は、  
感光層を形成する他の成分と同一の層に添加してもよい  
し、別の層を設けそこへ添加してもよいが、効果の観点  
からは (C) ラジカル重合性化合物と同一の層へ添加さ  
れることが好ましい。

【0022】〔(A) 赤外線吸収剤〕本発明の目的は、  
赤外線を発するレーザで画像記録することである。この  
ためには、赤外線吸収剤を用いることが必須である。赤

外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有  
している。この際発生した熱により、オニウム塩が分解  
し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤  
外線吸収剤は、波長 760 nm から 1200 nm に吸収  
極大を有する染料又は顔料である。

【0023】染料としては、市販の染料及び例えば「染  
料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和 45 年刊)等の  
文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的  
には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染  
料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、フタロシ  
アニン染料、カルボニウム染料、キノニンイミン染料、メ  
チン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリ  
ウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0024】好ましい染料としては、例えば、特開昭 5  
8-125246 号、特開昭 59-84356 号、特開

昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434、875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0025】また、米国特許第5、156、938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3、881、924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4、327、169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59\*

\*-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4、283、475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

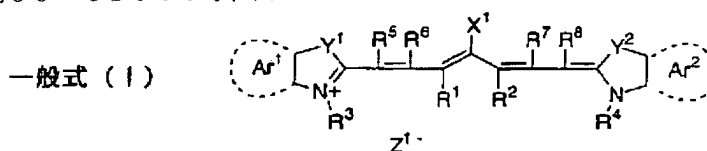
【0026】また、染料として好ましい別の例として米国特許第4、756、993号明細書中に式(I)、

(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0027】これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式(I)で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0028】

【化7】



【0029】一般式(I)中、X<sup>1</sup>は、ハロゲン原子、またはX<sup>2</sup>-L<sup>1</sup>を示す。ここで、X<sup>2</sup>は酸素原子または、硫黄原子を示し、L<sup>1</sup>は、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好

ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。

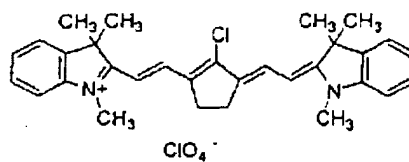
R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z<sup>1-</sup>は、対アニオンを示す。ただし、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z<sup>1-</sup>は必要ない。好ましいZ<sup>1-</sup>は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0030】本発明において、好適に用いることのできる一般式(I)で示されるシアニン色素の具体例([IR-1]~[IR-12])を以下に挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

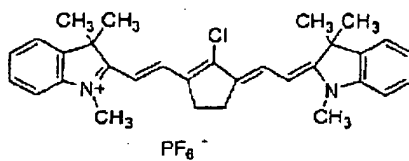
【0031】

【化8】

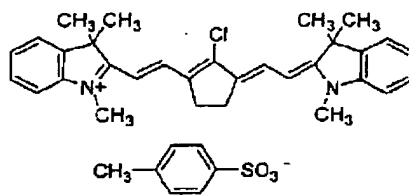
[IR-1]



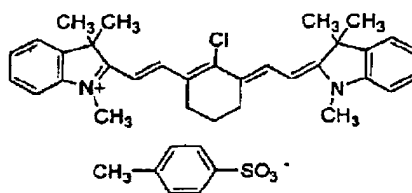
[IR-2]



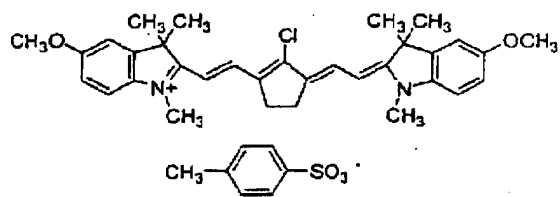
[IR-3]



[IR-4]



[IR-5]



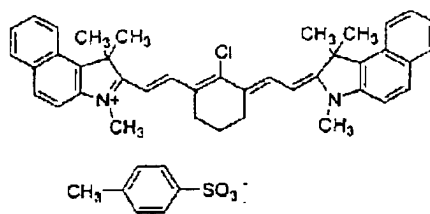
【0032】

【化9】

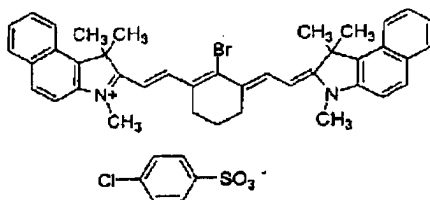
11

12

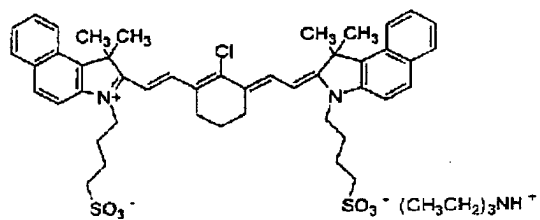
[IR-6]



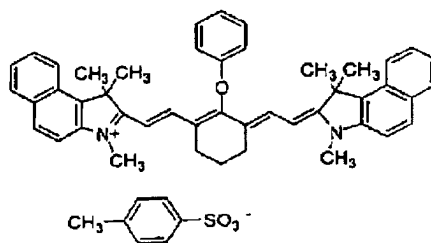
[IR-7]



[IR-8]



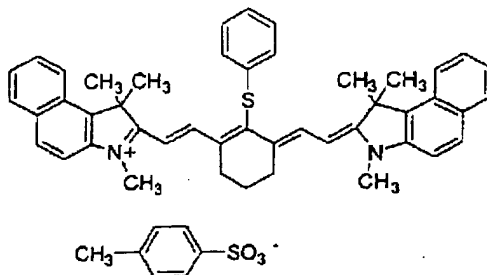
[IR-9]



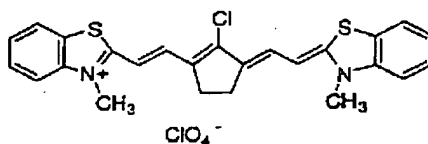
【0033】

【化10】

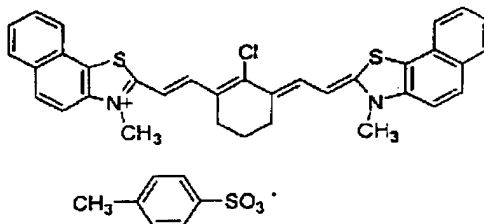
[IR-10]



[IR-11]



[IR-12]



【0034】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0035】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0036】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップ

リング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0037】顔料の粒径は0.01 $\mu$ m~10 $\mu$ mの範囲にあることが好ましく、0.05 $\mu$ m~1 $\mu$ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 $\mu$ m~1 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 $\mu$ m未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 $\mu$ mを越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【0038】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0039】これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加して

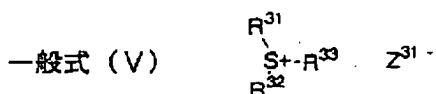
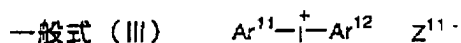


もよいが、ネガ型平版印刷版原版を作成した際に、感光層の波長 760nm～1200nm の範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で 0.1～3 の範囲にあるように添加することが好ましい。感光層の吸光度は感光層に添加する赤外線吸収剤の量と感光層の厚みにより調整することができる。吸光度の測定は常法により行うことができる。測定方法としては、例えば、アルミニウム等の反射性の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、反射濃度を光学濃度計で測定する方法、積分球を用いた反射法により分光光度計で測定する方法等が挙げられる。

【0040】〔(B) 熱ラジカル発生剤〕熱ラジカル発生剤は前記 (A) 赤外線吸収剤と組み合わせて用い、赤外線レーザを照射した際にその光又は熱或いはその双方のエネルギーによりラジカルを発生する化合物を指す。熱ラジカル発生剤としては、公知の光重合開始剤、熱重合開始剤などを選択して使用することができ、例えば、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジドなどが挙げられるが、オニウム塩が高感度であり、好ましい。本発明において熱ラジカル発生剤として好適に用い得るオニウム塩について説明する。好適に用いられるオニウム塩は、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩である。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (III)～(V) で表されるオニウム塩である。

【0041】

〔化 11〕



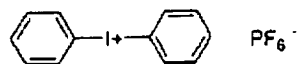
【0042】式 (III) 中、 $\text{Ar}^{11}$  と  $\text{Ar}^{12}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、または炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $\text{Z}^{11-}$  はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。式 (IV) 中、 $\text{Ar}^{21}$  は、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基または、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $\text{Z}^{21-}$  は  $\text{Z}^{11-}$  と同義の対イオンを表す。式 (V) 中、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$  及び  $\text{R}^{33}$  は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、または炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $\text{Z}^{31-}$  は  $\text{Z}^{11-}$  と同義の対イオンを表す。

【0043】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (III) で示されるオニウム塩 ([OI-1]～[OI-10])、一般式 (IV) で示されるオニウム塩 ([ON-1]～[ON-5])、及び一般式 (V) で示されるオニウム塩 ([OS-1]～[OS-5]) の具体例を以下に挙げる。

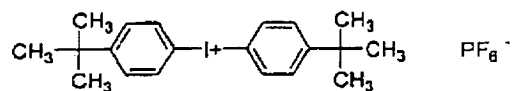
【0044】

〔化 12〕

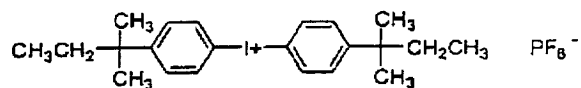
[OI-1]



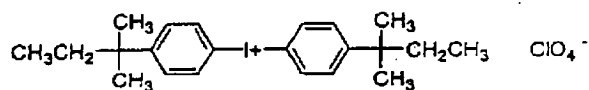
[OI-2]



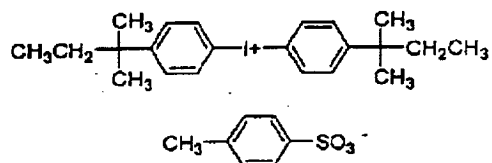
[OI-3]



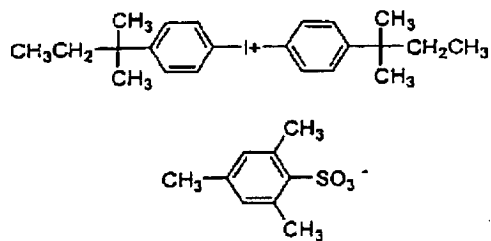
[OI-4]



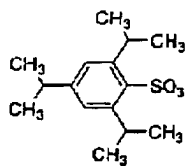
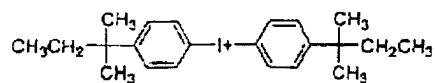
[OI-5]



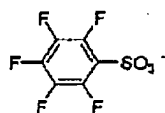
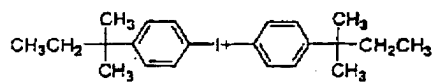
[OI-6]



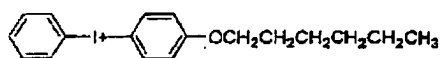
[OI-7]



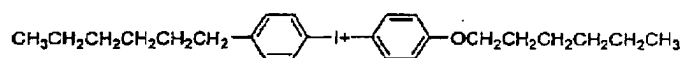
[OI-8]



[OI-9]



[OI-10]

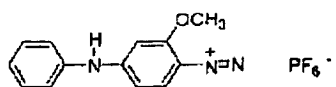


【0046】

【化14】

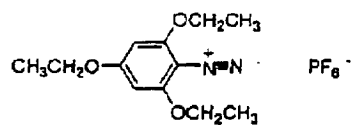
21

[ON-1]

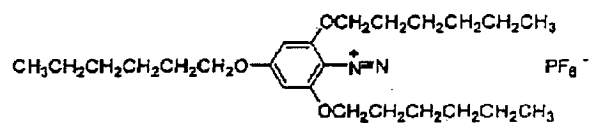


22

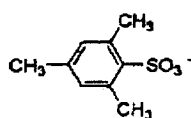
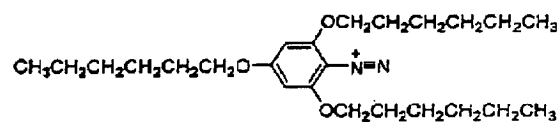
[ON-2]



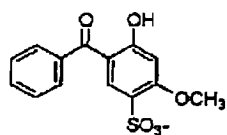
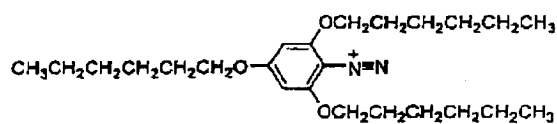
[ON-3]



[ON-4]



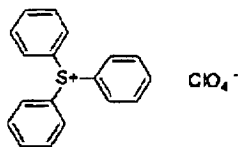
[ON-5]



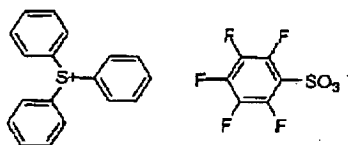
【0047】

【化15】

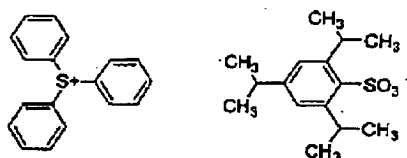
[OS-1]



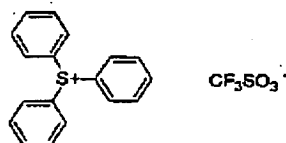
[OS-2]



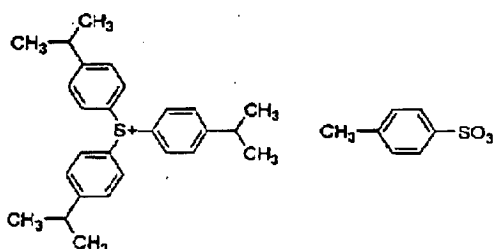
[OS-3]



[OS-4]



[OS-5]



【0048】本発明において用いられる熱ラジカル発生剤は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0049】これらの熱ラジカル発生剤は、感光層塗布液の全固形分に対し0.1～50重量%、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%の割合で感光層塗布液中に添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらの熱ラジカル発生剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0050】〔(C) ラジカル重合性化合物〕本発明に使用されるラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。こ

の様な化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは

多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0051】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0052】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス[p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル]ジメチルメタン等がある。

【0053】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジ

イタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0054】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0055】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0056】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

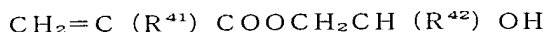
【0057】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0058】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0059】その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシン構造を有するものをあげる事ができる。

【0060】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(VI)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0061】一般式(VI)



(ただし、 $\text{R}^{41}$ および $\text{R}^{42}$ は、Hまたは $\text{CH}_3$ を示す。)

【0062】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレ

ンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0063】さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【0064】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300~308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0065】これらのラジカル重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基を有する化合物（例えば、アクリル酸エステル系化合物、メタクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物等）を組み合わせることで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。感光層中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、粘着性の発現による製造工程上の問題（例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、感光層全固形分に対して5~80重量%、好ましくは20~75重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0066】〔(D) バインダーポリマー〕本発明においては、さらにバインダーポリマーを使用する。バインダーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが選択さ

れる。線状有機ポリマーは、感光層を形成するための皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0067】特にこれらの中で、ベンジル基またはアリル基と、カルボキシル基を側鎖に有する（メタ）アクリル樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0068】また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

【0069】さらにこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0070】本発明で使用するポリマーの重量平均分子量については好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万~30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000~25万の範囲である。多分散度（重量平均分子量/数平均分子量）は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1~1.0の範囲である。

【0071】これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0072】本発明で使用するポリマーは従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコ

ールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

【0073】本発明で使用されるポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化化合物開始剤等公知の化合物が使用できる。

【0074】本発明で使用されるバインダーポリマーは10単独で用いても混合して用いてもよい。これらポリマーは、感光層塗布液の全固形分に対し20～95重量%、好ましくは30～90重量%の割合で感光層中に添加される。添加量が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。またラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機ポリマーは、重量比で1/9～7/3の範囲とするのが好ましい。

【0075】〔その他の成分〕本発明では、さらに必要20に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、30ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

【0076】これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、感光層塗布液全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

【0077】また、本発明においては、感光層塗布液の調製中あるいは保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソ-N-フ50

ェニルヒドロキシアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1重量%～約10重量%が好ましい。

【0078】また、本発明における感光層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0079】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0080】両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N、N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。

【0081】上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光層塗布液中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0082】さらに、本発明に係る感光層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0083】本発明の平版印刷版原版を製造するには、通常、感光層塗布液に必要な上記各成分を溶媒に溶かし、適当な支持体上に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、



トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

【0084】また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5～5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす感光層の皮膜特性は低下する。

【0085】本発明に係る感光層塗布液には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光層の材料固形分中0.01～1重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0086】〔支持体〕本発明の平版印刷版原版において前記感光層を塗布可能な支持体としては、寸的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられる。

【0087】本発明の平版印刷版原版に使用する支持体としては、軽量で表面処理性、加工性、耐食性に優れたアルミニウム板を使用することが好ましい。この目的に供されるアルミニウム材質としては、JIS 1050材、JIS 1100材、JIS 1070材、Al-Mg系合金、Al-Mn系合金、Al-Mn-Mg系合金、Al-Zr系合金、Al-Mg-Si系合金などが挙げられる。

【0088】また、支持体用アルミニウム板としては、板の厚みの精度が、コイル全長にわたって、±10μm以内、望ましくは±6μm以内のものが好ましい。また、幅方向の板厚差は6μm以内、望ましくは3μm以内がよい。また、板幅の精度は、±1.0mm以内、望ましくは±0.5mm以内が望ましい。Al板の表面粗度は、圧延ロールの表面粗さの影響を受けやすいが、最終的に中心線表面粗さ（Ra）で、Ra=0.1～1.0

0μm程度に仕上げるのがよい。Raが大きすぎると、平版印刷版用としての粗面化処理、感光層塗布をしたとき、Alのもととの粗さすなわち、圧延ロールによって転写された粗い圧延条痕が感光層の上から見えるため、外観上好ましくない。Ra=0.1μm以下の粗さは、圧延ロールの表面を過度に低粗度に仕上げる必要が有るため、工業的に望ましくない。

【0089】アルミニウム板は表面に粗面化処理等の表面処理を行い、感光層を塗布して平版印刷版とすることが出来る。粗面化処理には、機械的粗面化、化学的粗面化、電気化学的粗面化が単独又は組み合わせて行われる。また、表面のキズ付き難さを確保するための陽極酸化処理を行ったり、親水性を増すための処理を行うことも好ましい。

【0090】以下に支持体の表面処理について説明する。表面処理は、常法により、平版印刷版の所望の特性により条件を選択して行われる。アルミニウム板を粗面化するに先立ち、必要に応じ、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われてもよい。アルカリの場合、次いで酸性溶液中で中和、スマット除去などの処理を行ってもよい。

【0091】次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理がなされている。この砂目立て処理法の具体的手段としては、サンドブラスト、ボールグレイン、ワイヤーグレイン、ナイロンブラシと研磨材/水スラリーによるブラシグレイン、研磨材/水スラリーを表面に高圧で吹き付けるホーニンググレインなどによる機械的砂目立て方法や、アルカリまたは酸あるいはそれらの混合物からなるエッチング剤で表面を粗面化処理する化学的砂目立て方法があるがこれらに制限されない。

【0092】これらのような粗面化方法は複数を組み合わせてもよく、その順序、繰り返し数などは任意に選択することができる。複数の粗面化処理を組み合わせる場合、その間に、続いて行う粗面化処理を均一に行えるようにするために酸またはアルカリ水溶液による化学的処理を行うことができる。

【0093】前述のような粗面化処理すなわち砂目立て処理して得られた支持体の表面には、スマットが生成しているため、このスマットを除去するために適宜水洗あるいはアルカリエッチング等の処理を行うことが一般的に好ましい。このような処理としては、例えば特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチング法や特開昭53-12739号公報に記載されている硫酸デスマット法等の処理方法が挙げられる。

【0094】本発明に用いられるアルミニウム支持体の場合には、前述のような前処理を施した後、通常、耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化

によって支持体に酸化皮膜を形成させる。

【0095】アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはこれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲にあれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m<sup>2</sup>以上が好適であるが、より好ましくは2.0~6.0g/m<sup>2</sup>の範囲である。陽極酸化皮膜が1.0g/m<sup>2</sup>未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。また、アルカリ水溶液（例えば数%の苛性ソーダ水溶液）や、熔融塩中での陽極酸化処理や、例えばホウ酸アンモン水溶液を用いた無孔性陽極酸化皮膜を形成させる陽極酸化処理なども行うことができる。

【0096】本発明のアルミニウム支持体は陽極酸化処理後に有機酸またはその塩による処理または、感光層塗布の下塗り層として用いることができる。有機酸またはその塩としては、有機カルボン酸、有機ホスホン酸、有機スルホン酸またはその塩等が挙げられるが、好ましくは有機カルボン酸またはその塩である。

【0097】また、さらに陽極酸化処理後、以下のような化合物溶液による処理や、これらの化合物を、感光層塗布の下塗り層として用いることができる。好適に用いられる化合物としては、例えば、有機ホスホン酸、有機リン酸、有機ホスフィン酸、グリシン、β-アラニン等のアミノ酸；スルファミン酸、シクロヘキシルスルファミン酸等のアミノスルホン酸；1-アミノメチルホスホン酸、1-ジメチルアミノエチルホスホン酸エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等のアミノホスホン酸等の化合物が挙げられる。

【0098】また、塩酸、硫酸、硝酸、スルホン酸（メタンスルホン酸等）または蔞酸と、アルカリ金属、アンモニア、低級アルカノールアミン（トリエタノールアミン等）、低級アルキルアミン（トリエチルアミン等）等との塩も好適に使用することができる。

【0099】ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミンおよびその鉍酸塩、ポリ（メタ）アクリル酸およびその金属塩、ポリスチレンスルホン酸およびその金属塩、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸およびその金属塩、塩化トリアルキルアンモニウムメチルスチレンのポリマーおよびその（メタ）アクリル酸とのコポリマー、ポリビニルホスホン酸等の水溶性ポリマーも好適に使用す

ることができる。

【0100】さらに可溶性デンプン、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、ヒドロキシエチルセルロース、アラビアガム、グアーガム、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、グルコース、ソルビトールなども好適に使用することができる。これらの化合物は単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0101】処理の場合、これらの化合物は水かつ／またはメチルアルコールに0.001~10重量%、特に0.01~1.0重量%の濃度となるよう溶解されるのが好ましく、処理条件としては25~95℃、好ましくは50~95℃の温度範囲、pHは1~13、好ましくは2~10、10秒~20分、好ましくは10秒~3分間支持体を浸漬する。

【0102】感光層塗布の下塗り層として用いる場合は、同様に水かつ／またはメチルアルコールに0.001~10重量%、特に0.01~1.0重量%の濃度となるように溶解され、必要に応じて、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH1~12の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色系染料を添加することもできる。有機下塗り層の乾燥後の被覆量は、2~200mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは5~100mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>未満であると汚れ防止等の本来の目的に十分な効果が得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>を越えると耐刷力が低下する。

【0103】なお支持体と感光層との密着性を高めるための中間層を設けてもよい。密着性の向上のためには、一般に中間層は、ジアゾ樹脂や、例えばアルミニウムに吸着するリン酸化合物等からなっている。中間層の厚さは任意であり、露光した時に、上層の感光層と均一な結晶形成反応を行い得る厚みでなければならない。通常、乾燥固体で約1~100mg/m<sup>2</sup>の塗布割合がよく、5~40mg/m<sup>2</sup>が特に良好である。中間層中におけるジアゾ樹脂の使用割合は、30~100%、好ましくは60~100%である。

【0104】所望により公知のシリケート処理または封孔処理を施したあと、感光層との密着性をアップさせるために特開平5-278362号公報に開示されている酸性水溶液処理と親水性下塗りを行うことや、特開平4-282637号公報や特開平7-314937号明細書に開示されている有機層を設けてもよい。

【0105】支持体表面に以上のような処理或いは、下塗りなどが施された後、支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属

酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

【0106】平版印刷版用支持体として好ましい特性としては、中心線平均粗さで $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ である。 $0.10 \mu\text{m}$ より低いと感光層と密着性が低下し、著しい耐刷の低下を生じてしまう。 $1.2 \mu\text{m}$ より大きい場合、印刷時の汚れ性が悪化してしまう。さらに支持体の色濃度としては、反射濃度値として $0.15 \sim 0.65$ であり、 $0.15$ より白い場合、画像露光時のハレーションが強すぎ画像形成に支障をきたしてしまい、 $0.65$ より黒い場合、現像後の検版作業において画像が見難く、著しく検版性が悪いものとなってしまう。

【0107】以上のようにして、本発明の平版印刷版原版を作成することができる。この平版印刷版原版は、赤外線レーザで記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長 $760 \text{ nm}$ から $1200 \text{ nm}$ の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。レーザの出力は $100 \text{ mW}$ 以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は $20 \mu\text{s}$ 以内であることが好ましい。記録材料に照射されるエネルギーは $10 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ であることが好ましい。

【0108】赤外線レーザにより露光した後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

【0109】現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、 $n$ -ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせ

せて用いられる。

【0110】さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じものまたは、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0111】現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。また、アラビット、ソルビット、マンニット等の非還元糖を添加することもできる。

【0112】さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸または亜硫酸水素酸のナトリウム塩およびカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0113】このような界面活性剤、有機溶剤及び還元剤等を含有する現像液としては、例えば、特開昭51-77401号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭53-44202号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭55-155355号に記載されている、水に対する溶解度が常温において10重量%以下である有機溶剤、アルカリ剤、及び水を含有する現像液組成物等が挙げられ、本発明においても好適に使用される。

【0114】以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせる用いることができる。

【0115】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する

方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【Q116】以上のようにして得られた平版印刷版は希望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。

【O117】平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【O118】その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に0.03~0.8g/m<sup>2</sup> (乾燥重量) が適当である。

【O119】整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【O120】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【O121】このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等につけられ、多数枚の印刷に用いられる。

#### 【O122】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1~4)

〔支持体の作成〕99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鋳造した。清浄化処理には、溶湯中\*

<下塗り液>

- ・エチルメタクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比75:15の共重合体 0.1g
- ・2-アミノエチルホスホン酸 0.1g

\*の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鋳造法はDC鋳造法で行った。凝固した板厚500mmの鋳塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【O123】次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【O124】次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/dm<sup>2</sup>、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電流量240C/dm<sup>2</sup>を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【O125】さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸20%水溶液を35℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより14A/dm<sup>2</sup>の直流で電解処理を行うことで2.5g/m<sup>2</sup>の陽極酸化皮膜を作成した。

【O126】この後印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は3号珪酸ソーダ1.5%水溶液を70℃に保ちアルミウェブの接触時間が15秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Siの付着量は10mg/m<sup>2</sup>であった。以上により作成した支持体のRa (中心線表面粗さ) は0.25μmであった。

【O127】〔下塗り〕次に、このアルミニウム支持体の下記下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被服量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

#### 【O128】

39

- ・メタノール
- ・イオン交換水

【0129】〔感光層〕次に、下記溶液〔P〕を調整し、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥してネガ型平版印刷版原版〔P-1〕～〔P-4〕を得た。

## &lt;溶液〔P〕&gt;

- ・(A) 赤外線吸収剤〔IR-6〕(下記構造) 0.08g
- ・(B) 熱ラジカル発生剤〔OI-6〕(下記構造) 0.30g
- ・(C) ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 1.00g
- ・(D) アリルメタクリレートとメタクリル酸のモル比80:20の共重合体 (重量平均分子量12万) 1.00g
- ・連鎖移動性化合物〔E〕(表1に記載の化合物) (表1に記載の量)
- ・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 0.04g
- ・フッ素系界面活性剤 (メガファックF-176、大日本インキ化学工業(株)製) 0.01g
- ・メチルエチルケトン 9.0g
- ・メタノール 10.0g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0g

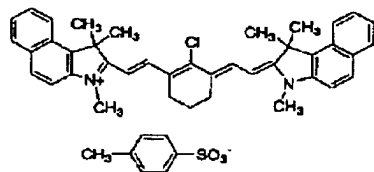
【0131】

【表1】

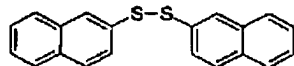
	平版印刷版	連鎖移動性化合物〔E〕	
		化合物	配合量(g)
実施例1	〔P-1〕	〔E-1〕	0.10
実施例2	〔P-2〕	〔E-2〕	0.10
実施例3	〔P-3〕	〔E-3〕	0.15
実施例4	〔P-4〕	〔E-4〕	0.05
比較例1	〔P-5〕	—	—

※

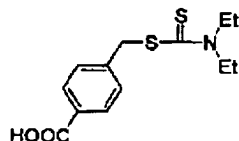
〔IR-6〕



〔E-1〕



〔E-3〕



40

50g

50g

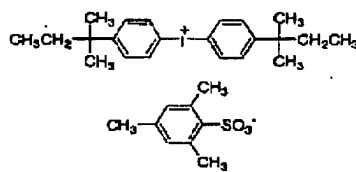
〔E〕の種類及び添加量を表1に示す。

【0130】

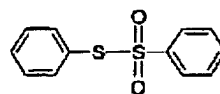
※【0132】

【化16】

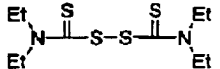
〔OI-6〕



〔E-2〕



〔E-4〕



【0133】〔露光〕得られたネガ型平版印刷版原版〔P-1〕～〔P-4〕を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したCreo社製Trendsetter 3244VFSにて、解像度2400dpiの条件で、

出力及び外面ドラム回転数を変え、版面エネルギーを調整して露光を行なった。

【0134】〔現像処理〕露光後、富士写真フイルム(株)製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理

した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム（株）製DN-3Cの1：1水希釈液を用いた。現像浴の温度は30℃とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム（株）製FN-6の1：1水希釈液を用いた。

【0135】〔感度の評価〕版面エネルギー量を変えて露光し、次いで、現像した結果、画像を形成するために必要であった露光エネルギー量（mJ/cm<sup>2</sup>）を測定した。結果を下記表2に示す。数値が小さいほど、高感度であると評価する。

【0136】〔印刷及び耐刷性の評価〕次に、平版印刷版〔P-1〕～〔P-4〕を、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて評価した。結果を表2に示す。

【0137】〔耐溶剤性の評価〕上記と同じ印刷機を用\*

＊いて印刷する際、10000枚毎にPSプレートクリーナーCL-2（富士写真フイルム（株）製）を使用して印刷版表面を清拭し、印刷スタート時と40000枚印刷後で再現できている最小網点を目視で評価した。結果を表2に示す。このハイライト部の網点の変動が少なく方が耐溶剤性に優れると判断する。

【0138】（比較例1）実施例1～4で用いた溶液〔P〕において、連鎖移動性化合物〔E〕を添加しなかった他は実施例1～4と同様にして、平版印刷版原版〔P-5〕を得た。乾燥後の感光層の被覆量は1.2～1.3g/m<sup>2</sup>の範囲内であった。実施例1～4と同様にして、感度、耐刷性、耐溶剤性を評価した。結果を表2に併記する。

【0139】

【表2】

	平版印刷版	画像形成に必要なエネルギー量	印刷枚数	クリーナー清拭後の網点変動
実施例1	〔P-1〕	85	67,000	1%→1.5%
実施例2	〔P-2〕	85	68,000	1%→1.5%
実施例3	〔P-3〕	95	71,000	1%→1%
実施例4	〔P-4〕	80	65,000	1%→2%
比較例1	〔P-5〕	100	48,000	1%→5%

【0140】表2に明らかなように、本発明の実施例に係る平版印刷版は、一般式（I）で表される化合物（E-1）、一般式（II）で表される化合物（E-2）、一般式（III）で表される化合物（E-3、E-4）のいずれを用いた場合においても、連鎖移動性化合物〔E〕を含まない比較例1に比べて、画像形成時の感度が高 30 く、印刷可能な枚数が飛躍的に向上しており、また、プレートクリーナー清拭後の網点再現性の変動も少なく、※

※耐刷性、耐溶剤性に優れていることがわかった。

【0141】

【発明の効果】本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、高感度で、印刷時に、良好な印刷物が多数枚得られる耐溶剤性、耐刷性に優れたネガ型平版印刷版原版を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 F 7/032

識別記号

F I

G 0 3 F 7/032

ターマコード\* (参考)

Fターム(参考) 2H025 AA12 AB03 AC03 AC08 AD01  
BC12 CA30 CA48 CB00 CB13  
CC12 CC13 CC20  
2H096 AA06 BA05 EA04 EA23  
2H114 AA04 AA22 AA23 BA01 DA04  
DA25 DA26 DA35 DA52 DA73  
DA78 EA01 EA03 FA11 FA16  
GA03 GA05 GA06 GA09 GA34  
GA38